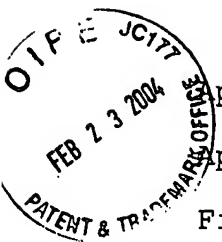


PATENT  
3811-0131P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Applicant: Jin Young KIM e al. Conf.:  
Appl. No.: 10/718,809 Group:  
Filed: November 24, 2003 Examiner: NOT ASSIGNED  
For: AN ORGANOMETALLIC COMPOSITION FOR  
FORMING A METAL ALLOY PATTERN AND A  
METHOD OF FORMING SUCH A PATTERN USING  
THE COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

February 23, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

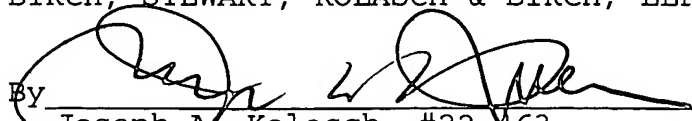
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
KOREA	10-2002-0073498	November 25, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Joseph A. Kolasch, #22,163

JAK/mks  
3811-0131P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

3811-131P  
Jin Young Kim et al.  
App. No 10/718809  
filed 11/24/03  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
doc. 1 of 1



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0073498  
Application Number

출원년월일 : 2002년 11월 25일  
Date of Application NOV 25, 2002

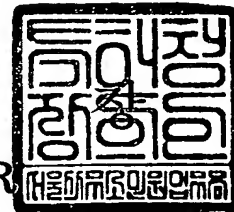
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 10 월 31 일

특 허 청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】 특허출원서  
【권리구분】 특허  
【수신처】 특허청장  
【제출일자】 2002.11.25  
【발명의 명칭】 합금 패턴 형성을 위한 유기 금속화합물의 조성물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성방법  
【발명의 영문명칭】 Composition of Organometallic Compounds for forming metal alloy pattern and Method of forming metal alloy pattern using the same  
【출원인】  
    【명칭】 삼성전자 주식회사  
    【출원인코드】 1-1998-104271-3  
【대리인】  
    【성명】 김학제  
    【대리인코드】 9-1998-000041-0  
    【포괄위임등록번호】 2000-033491-4  
【대리인】  
    【성명】 문혜정  
    【대리인코드】 9-1998-000192-1  
    【포괄위임등록번호】 2000-033492-1  
【발명자】  
    【성명의 국문표기】 김진영  
    【성명의 영문표기】 KIM, Jin Young  
    【주민등록번호】 760506-1162516  
    【우편번호】 441-081  
    【주소】 경기도 수원시 권선구 매산로1가 16-14  
    【국적】 KR  
【발명자】  
    【성명의 국문표기】 황순택  
    【성명의 영문표기】 HWANG, Soon Taik  
    【주민등록번호】 610616-1017718

**【우편번호】** 463-765  
**【주소】** 경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌 삼환아파트 508동 101호  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 변영훈  
**【성명의 영문표기】** BYUN, Young Hun  
**【주민등록번호】** 660923-1056411  
**【우편번호】** 305-728  
**【주소】** 대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 110-203  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 황억채  
**【성명의 영문표기】** HWANG, Euk Che  
**【주민등록번호】** 700125-1786117  
**【우편번호】** 447-718  
**【주소】** 경기도 오산시 오산동 운암주공2단지 202-1501  
**【국적】** KR  
**【발명자】**  
**【성명의 국문표기】** 이상윤  
**【성명의 영문표기】** LEE, Sang Yoon  
**【주민등록번호】** 661020-1068329  
**【우편번호】** 137-779  
**【주소】** 서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 6-206  
**【국적】** KR  
**【취지】** 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
 김학제 (인) 대리인  
 문혜정 (인)  
**【수수료】**  
**【기본출원료】** 20 면 29,000 원  
**【가산출원료】** 10 면 10,000 원  
**【우선권주장료】** 0 건 0 원  
**【심사청구료】** 0 항 0 원  
**【합계】** 39,000 원  
**【첨부서류】** 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 합금 패턴 형성을 위한 유기 금속화합물의 조성물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ag를 함유한 특정구조의 유기 금속 화합물(I), Au, Pd 또는 Ru를 함유한 특정구조의 유기 금속화합물(II) 0.01 내지 10 몰% 및 Ag금속을 기준으로 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru, Ni, Pd, Cu, Au 또는 Al을 함유한 특정구조의 유기 금속화합물(III) 0.01 내지 10 몰%를 포함한 합금 패턴 형성용 유기 금속화합물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 유기 금속화합물의 조성물을 사용할 경우, 간단한 공정으로 향상된 내열성, 접착성 및 화학적 안정성을 가진 패턴화된 은(Ag) 합금막을 수득할 수 있으며, 수득된 금속막은 LCD용 반사막은 물론, 플렉시블 디스플레이(flexible display)나 평판 디스플레이(flat panel display)의 금속배선(gate, source, drain electrode)을 형성하는 용도로 사용되거나, 또는 CMP-프리 물결무늬 프로세싱(CMP-free damascene processing) 및 PR-프리 ITO 층 형성에도 사용될 수 있다.

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

합금 패턴 형성을 위한 유기 금속화합물의 조성물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성방법  
{Composition of Organometallic Compounds for forming metal alloy pattern and Method of forming metal alloy pattern using the same}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 합금 패턴 형성을 위한 유기 금속화합물의 조성물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ag를 함유한 특정구조의 유기 금속 화합물(I), Au, Pd 또는 Ru를 함유한 특정구조의 유기 금속화합물(II) 0.01 내지 10 몰% 및 Ag금속을 기준으로 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru, Ni, Pd, Cu, Au 또는 Al을 함유한 특정구조의 유기 금속화합물(III) 0.01 내지 10 몰%를 포함한 합금 패턴 형성을 위한 유기 금속화합물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

<2> 현재, 집적회로 또는 액정표시소자 등의 전자소자는, 결정화된 실리콘 기판, 유리기판 등 소정의 기판에 금속과 같은 소망하는 전기적 성질을 가지는 재료의 막의 패턴을 형성하기 위해 주로 포토레지스트를 사용한 미세사진식각공정

<3> (microlithography)를 사용하고 있으나, 상기 사진식각공정에서는 화학기상증착공정 (Chemical Vapor Deposition process: CVD process), 플라즈마증착법, 또는 전기 도금법 등을 사용하여 우선 배선의 기초가 되는 금속재료층을 기판 상에 형성한 후, 상기 금속층 위에 포토레지스트

를 도포하고, 포토마스크하에서 상기 포토레지스트를 노광 및 현상하여, 패턴화된 포토레지스트층을 포함한 금속층을 수득한 다음, 반응성 이온에칭 등의 방법으로 상기 금속층을 식각함으로써 기판상에 미세패턴의 금속배선을 형성하므로, 기본적인 공정수가 많고, 고가의 포토레지스트 조성물외에, 식각액 등 정밀화학제품이 많이 사용되어 비용적 및 환경적 측면에서 바람직하지 않다. 아울러, 증착공정 등 고온, 고압하에서 진행해야 하는 공정이 많고, 이 경우 고온에서 금속증기가 기판으로 확산되어 전자소자의 성능을 저하시키고 불량을 발생케 하는 등의 문제가 있다. 특히, 최근 주목을 받고 있는 플렉시블 디스플레이(flexible display) 또는 TFT-LCD 분야에서는 고화질과 대화면을 위해서 고품질의 게이트 절연막과 저저항 소스/드레인(source/drain) 전극영역을 형성하는 기술이 절실히 요구되고 있어, 간단한 공정으로 직접 금속 패턴을 형성하기 위한 방법에 대한 연구가 활발하다.

<4> 이러한 기술의 한 예로서, 일본특허공개 62-263973호에서는 유기금속 화합물 박막층에 전자 빔을 조사하여 금속 패턴을 형성하는 방법을 제시하고 있으나, 패턴형성을 위해서는 많은 양의 전자빔이 요구되어 양산에 문제가 있으며, 불균일 패턴을 수득할 가능성도 있어 바람직하지 않다. 한편, 미국특허 제5,064,685호에서는 기판에 금속유기물 잉크를 도포한 후 레이저로 가열하여 열분해 반응을 통해 금속필름을 얻는 방법을 개시하고 있는데, 이 방법에서는 기판이 고온에 노출되어야 하므로, 은 금속 또는 그 합금의 패턴형성에는 사용될 수 없다. 한편, 미국특허 제

5,534,312호 및 제 6,348,239호에서는 광에 민감한 유기화합물을 금속에 배위결합시켜 합성된 유기금속 화합물을 기판 위에 코팅한 후, 감광성 수지 도포공정을 거치지 않고 곧 바로 광을 조사하여 패턴을 얻는 방법을 개시하고 있다. 동 특허에 따르면 유기금속 화합물을 기판 위에 도포한 후 패턴이 형성된 마스크에 광을 통과시키면, 광이 직접적으로 유기금속 화합물과 반응을 일으켜 금속에 배워진 유기 배위자들이 분해되어 떨어져 나가고, 남아 있는 금속들은 주위의 금속 원자나 대기중의 산소와 반응하여 금속 산화막 패턴을 형성한다. 그러나 여기에 개시된 유기금속화합물은 광 조사에 의해 분해되는 속도가 매우 느리기 때문에 패턴 형성이 느리며, 리간드의 대부분을 광반응에 의하여 탈리시켜 금속이나 금속 산화막을 만들기 때문에 리간드 오염(ligand contamination)이 필연적이고, 형성된 산화막의 반사

<5> 을 향상을 위해서는 수소/질소 혼합가스를 흘려주면서 200 °C 이상의 고온처리 및 표면 열처리 과정을 거쳐야 하므로, 은 금속 또는 그 합금으로 이루어진 반사막의 패턴형성에는 적용될 수 없다.

<6> 따라서, 당해 기술 분야에는 내열성 및 접착성이 향상되고, 대기 노출시에도 화학적으로 안정하여 변색하지 않는, 은 합금의 반사막 또는 소정의 패턴을 가진 반사막을 고진공 또는 고온을 요하지 아니하는 온화한 조건에서 간단한 공정으로 생산할 수 있는 방법의 개발에 대한 요구가 있어왔다.

<7> 그러나, 은의 경우, 비(非)금속원소에 대해 높은 반응성을 가지므로, 대기중에 실질적인 양으로 포함되어 있는 유황, 염소에 의해 황화은( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 또는 염화은

<8> ( $\text{AgCl}$ )등으로 되어 검게 변하거나, 그 고유한 색을 잃고 탁한 흰색으로 변색되는 문제가 있어 상용화에 어려움이 있다. 상기 화학적 불안정성 이외에도, 은( $\text{Ag}$ )은 내열성이 우수하지 못하여



, 특정 온도에서 표면부가 확산하기 쉬워 액정 표시소자용 반사기판을 제작하는 경우에는 제작 공정 중 그 온도가 제한되며, 아울러, 단파장 (450nm 이하) 에서는 황색반사광이 강하고, 상기 황색화가 시간의 경과와 더불어 점점 심해진다는 우려도 제기되고 있는 바, 액정 표시소자 및 휴대정보단말기기에의 사용은 그다지 바람직하다고 할 수 없다.

<9>       상기 문제를 해결하기 위해, 일본특허 공개 2001-221908 및 일본특허공개 2001-226765는 은(Ag)을 주성분으로 하고, 백금, 팔라듐 및 루비듐 등을 0.1 내지 3 중량% 첨가하며, 다시 Cu, Ti, Cr, Ta, Ni, Mo, Al 중 적어도 1 이상의 원소를 0.1 내지 3 중량% 첨가하여 이루어진 은 합금을 개시하고 있다. 그러나, 상기 합금은 스퍼터링(sputtering) 방식에 의해 소정의 기재에 막을 형성하고 있어, 특정 패턴을 형성해야 할 경우, 추가로 후속의 미세사진식각공정 (microlithography)을 필요로 하므로, 후술하는 바와 같이 공정상 번거로움 및 그로인한 비용 증가를 피할 수 없다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

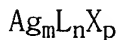
<10>       본 발명자들은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 예의 노력한 결과, Ag 금속을 함유한 특정구조의 유기금속 화합물, Au, Pd 또는 Ru를 함유한 특정구조의 유기 금속 화합물, 및 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru, Ni, Pd, Cu, Au 또는 Al을 함유한 특정구조의 유기 금속화합물을 포함한, 3성분(ternary) 조성물의 경우 광반응 및, 온화한 조건하의 후속 열처리 공정에 의해 향상된 내열성, 접착성 및 화학적 안정성을 가진 은 합금 패턴을 수득할 수 있음을 확인하고, 본 발명에 이르게 되었다.

<11> 결국 본 발명은 간단한 공정으로 향상된 내열성, 접착성 및 화학적 안정성을 가진 은 합금 패턴을 제조할 수 있는, 유기 금속화합물의 3성분 조성물 및 그를 이용한, 패턴 형성 방법을 제공하기 위한 것이다.

### 【발명의 구성 및 작용】

<12> 본 발명은 합금 패턴 형성을 위한 유기 금속화합물의 조성물 및 이를 이용한 합금 패턴 형성방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ag를 함유한 하기 화학식 1의 유기 금속 화합물 (I), Au, Pd 또는 Ru를 함유한 하기 화학식 2의 유기 금속화합물 (II) 0.01 내지 10 몰%, 및 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru, Ni, Pd, Cu, Au 또는 Al을 함유한 하기 화학식 3의 유기 금속화합물(III) 0.01 내지 10 몰%를 포함한 합금 필름 형성용 유기 금속화합물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다:

### <13> 【화학식 1】



<14> (상기 식에서,

<15> L은 중성의 금속 배위자로서, N, P, O, S, 또는 As 와 같은 주계원자를 포함하고 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이며;

<16> X는 할로젠, 알콕시드, 히드록시, 시아노(CN<sup>-</sup>), 니트로(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 니트레이트

<17> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 니트록실, 아지드, 티오시아네이토, 이소티오시아네이토, 테트라알킬보레이

<18> 트, 테트라할로보레이트, 헥사플루오로포스페이트(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 트리플레이트(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 토

- <19> 실레이트( $\text{Ts}^-$ ), 술페이트( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 및 카보네이트( $\text{CO}_3^{2-}$ ), 카르복실레이트, 디케토네이
- <20> 트, 알킬로 이루어진 군에서 선택된 음이온이며;
- <21>  $m$ 은 1 내지 10의 정수이며;
- <22>  $n$ 은 0 내지 40의 정수로서,  $n$ 이 2 이상인 경우 각각의  $L$ 은 서로 같거나 다를 수 있으며 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있고;
- <23>  $p$ 는 0 내지 40의 정수로서,  $p$ 가 2 이상인 경우 각각의  $X$ 는 서로 같거나 다를 수 있고, 이 때  $n$ 과  $p$ 는 동시에 0이 되지는 않는다);
- <24> 【화학식 2】
- $$\text{M}'_m \text{L}'_n \text{X}'_p$$
- <25> (상기 식에서,
- <26>  $\text{M}'$ 은 Au, Pd 또는 Ru이고;
- <27>  $\text{L}'$ 은 아민 화합물, 포스핀, 포스파이트(phosphite) 또는 포스핀옥사이드 화합물, 아르신 화합물, 티올(thiol) 화합물, 카보닐 화합물, 알켄, 알킨, 및 아렌으로 이루어진 군에서 선택된 중성 배위자로서, 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이며;
- <28>  $\text{X}'$ 는 할로젠, 알콕시드, 히드록시, 시아노( $\text{CN}^-$ ), 니트로( $\text{NO}_2^-$ ), 니트레이트
- <29> ( $\text{NO}_3^-$ ), 니트록실, 아지드, 티오시아네이토, 이소티오시아네이토, 테트라알킬보레이트, 테트라 할로보레이트, 헥사플루오로포스페이트( $\text{PF}_6^-$ ), 트리플레이트( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 토실레이트( $\text{Ts}^-$ ), 술페이트( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 및 카보네이트( $\text{CO}_3^{2-}$ ), 카르복실레이트, 디케토네이트, 알킬로 이루어진 군에서 선택된 음이온이며;

- <30>  $m'$ 은 1 내지 10의 정수이며;
- <31>  $n'$ 은 0 내지 40의 정수로서,  $n'$ 이 2 이상인 경우 각각의  $L'$ 는 서로 같거나 다를 수 있으며 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있고;
- <32>  $p'$ 은 0 내지 40의 정수로서,  $p'$ 가 2 이상인 경우 각각의  $X'$ 는 서로 같거나 다를 수 있고,
- <33> 이 때  $n'$ 과  $p'$ 는 동시에 0 이 되지는 않는다);
- <34> 【화학식 3】
- $$M''_m L''_n X''_p$$
- <35> (상기 식에서,
- <36>  $M''$ 은 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru(단, 상기 화학식 2의 화합물의  $M'$ 이 Ru가 아닌 경우에 한함), Ni, Pd(단, 상기 화학식 2의  $M'$ 이 Pd가 아닌 경우에 한함), Cu, Au(단, 상기 화학식 2의  $M'$ 이 Au인 경우를 제외함) 또는 Al 이고;
- <37>  $L''$ 은 아민 화합물, 포스핀, 포스파이트(phosphite) 또는 포스핀옥사이드 화합물, 아르신 화합물, 티올(thiol) 화합물, 카보닐 화합물, 알켄, 알킨, 및 아렌으로 이루어진 군에서 선택된 중성 배위자로서, 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이며;
- <38>  $X''$ 는 할로젠, 알콕시드, 히드록시, 시아노( $CN^-$ ), 니트로( $NO_2^-$ ), 니트레이트
- <39> ( $NO_3^-$ ), 니트록실, 아지드, 티오시아네이토, 이소티오시아네이토, 테트라알킬보레이트, 테트라할로보레이트, 헥사플루오로포스페이트( $PF_6^-$ ), 트리플레이트( $CF_3SO_3^-$ ), 토실레이트( $Ts^-$ ), 술페

이트 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 및 카보네이트( $\text{CO}_3^{2-}$ ), 카르복실레이트, 디케토네이트, 알킬로 이루어진 군에서 선택된 음이온이며;

<40>  $m$ "은 1 내지 10의 정수이며;

<41>  $n$ "은 0 내지 40의 정수로서,  $n$ "이 2 이상인 경우 각각의  $L$ "은 서로 같거나 다를 수 있으며 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있고;

<42>  $p$ "는 0 내지 40의 정수로서,  $p$ "가 2 이상인 경우 각각의  $X$ "는 서로 같거나 다를 수 있고,

<43> 이 때  $n$ "과  $p$ "는 동시에 0 이 되지는 않는다).

<44> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<45> 상기 유기금속 화합물 중 리간드의 수는 금속의 종류와 그 산화수에 따라서 변화하며, 금속 1개 당 0 내지 6개까지 결합하는 것이 가능하다. 또한 상기 음이온의 수 역시 금속 1개 당 0 내지 6개까지 결합하는 것이 가능하다.

<46> 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에 있어,  $L$ ,  $L'$ , 및  $L''$  는 금속에 결합된 중성 배위자로서, 아민 화합물, 포스핀, 포스파이트(phosphite) 또는 포스핀옥사이드 화합물, 아르신 화합물, 티올(thiol) 화합물, 카보닐 화합물, 알켄, 알킨, 및 아렌으로 이루어진 군에서 선택된다.

<47> 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에 있어,  $X$ ,  $X'$ , 및  $X''$  는 금속화합물을 전기적 중성으로 맞추어 주는 역할을 하는 음이온으로서, 금속원자에 배위될 수도 있고, 배위되지 않을 수도 있다.

- <48> 화학식 1의 화합물로는,  $\text{Ag}(\text{NO}_2)(\text{PrNH}_2)_n$ ,  $\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{PrNH}_2)_n$ ,  $\text{Ag}(\text{NO}_2) - (\text{BuNH}_2)_n$ , 또는  $\text{Ag}(\text{NO}_3)(\text{BuNH}_2)_n$  이 바람직하다.
- <49> 화학식 2의 화합물로는,  $\text{AuCN-PrNH}_2$ , 팔라듐 아세테이트  $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pd}]$  또는
- <50> 디카르보닐시클로펜타디에닐 루테튬 다이머(Dicarbonylcyclopentadienyl-
- <51> ruthenium(II) dimer:  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ 가 바람직하다.
- <52> 화학식 3의 화합물로는,  $\text{AuCN-PrNH}_2$ , 팔라듐 아세테이트, 디카르보닐시클로펜타디에닐 루테튬 다이머, 구리(II) 2-에틸헥사노에이트(Copper(II)2-
- <53> ethylhexanoate:  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Cu}$  또는 티타늄(IV)
- <54> 이소프로폭시드(Titanium(IV)isopropoxide:  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ) 가 바람직하다.
- <55> 화학식 2 및 3은 동일 금속을 포함한 유기금속화합물은 아니다.
- <56> 상기 화학식 1의 유기금속 화합물에 있어, 유기 배위자들은 광에 민감하여 노광시 중심 금속으로부터 쉽게 분리되어 분해되는 특성이 있는 바(반응식 1), 별도의 감광성 수지 도포 공정 및 후속의 식각공정 없이 패턴화된 금속막을 수득할 수 있다:
- <57> 【반응식 1】
- $$\text{Ag}_m\text{L}_n\text{X}_p(\text{용해성}) \xrightarrow{\text{UV}} \text{Ag}(\text{불용성}) + n\text{L}(\text{휘발성, 용해성}) + p\text{X}(\text{휘발성, 용해성})$$
- <58> 상기 유기금속 전구체 혼합물 중 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 유기금속 화합물은 반드시 광 반응성을 가질 필요는 없다. 본 발명자의 연구에 따르면, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 유기금속 화합물은 조성물 용액 중에 균일하게 섞여 있으면서  $\text{Ag}(\text{NO}_2)(\text{PrNH}_2)_n$  등 Ag를 포함한 유기금속화합물이 분해될 때 금속 사이에 잡혀 있고, 이 후에

열처리시 분해되거나 또는 Ag를 포함한 유기 금속화합물이 빛을 받아 환원될 때 전자를 빼앗기면서 분해가 일어나는 것으로 생각된다. 따라서, 화학식 2와 3으로 표시되는 유기금속 화합물의 첨가량은 Ag를 포함한 유기 금속화합물에서 Ag 금속의 몰비를 기준으로, 각각의 유기금속 화합물내의 금속의 몰수가 0.01 내지 10 mol %가 되도록 하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1 mol%가 되도록 한다. 상기 몰 수가 10 mol% 초과인 경우 비저항이 높아지고 광반응 속도도 느려지게 되므로 바람직하지 않으며, 0.01 몰% 미만인 경우, 접착력 또는 화학안정성의 증대에 영향을 많이 주지 않는다.

<59> 본 발명에 따른 합금 패턴 형성방법은 i) 상기 유기 금속화합물의 조성물을 유기용매에 용해시키고 기판상에 코팅하여 상기 조성물의 막을 수득하는 단계, ii) 소정의 포토마스크 하에서 상기 막을 노광하는 단계 및 iii) 상기 노광된 막을 현상하는 단계를 포함한다.

<60> 상기 i)단계에서, 유기용매의 종류는 특별히 제한된 것은 아니나, 아세토니트릴(acetonitrile), 프로피오니트릴(propionitrile), 펜탄니트릴

<61> (pentanenitrile), 헥산니트릴(hexanenitrile), 헵탄니트릴(heptanenitrile),

<62> 이소부틸니트릴(isobutylnitrile) 등의 니트릴계 용매; 헥산(hexane),

<63> 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 도데칸(dodecane) 등의 지방족계 탄화수소 용매; 아니졸(anisole), 메시틸렌(mesitylene), 크실렌(xylene) 등의 방향족계 탄화수소 용매; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 1-메틸-2-피롤리디논(1-methyl-2-pyrrolidinone), 시클로헥산온(cyclohexanone), 아세톤 등의 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 디이소부틸에테르(diisobutyl ether), 이소프로필에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매; 에틸아세테이트(ethyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate), 프로필렌 글리콜 메틸에테르

아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate) 등의 아세테이트계 용매; 이소프로필 알코올

<64> (isopropyl alcohol), 부틸 알코올(butyl alcohol), 헥실 알코올(hexyl alcohol), 옥틸 알코올(octyl alcohol) 등의 알코올계 용매; 무기용매 또는 상기 용매들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<65> 본 발명에 따른 방법에 사용되는 기판의 재질은 특별히 제한되지 않는 바, 예를 들어, 실리콘 또는 유리와 같은 무기물로 이루어진 기판은 물론, 플라스틱과 같은 유기물로 이루어진 기판 및 무기물과 유기물의 복합체로 이루어진 기판 등도 사용 가능하다.

<66> 상기 조성물의 코팅방법은 스핀 코팅(spin coating), 롤 코팅

<67> (roll coating), 딥 코팅(dip coating), 분무 코팅(spray coating), 흐름 코팅

<68> (flow coating) 또는 스크린 인쇄(screen printing) 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 스핀 코팅을 사용한다.

<69> 이러한 전자기적 조사에 사용되는 광원은 제한되는 것은 아니지만 자외선

<70> (UV)광을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

<71> 코팅된 조성물막을 노광할 경우, 조성물 중 유기금속 화합물이 상기 반응식 1에서와 같이 분해되어, 합금 또는 노광 분위기에 따라 합금산화물로 변화됨으로써 노광부와 비노광부간에 용해도 차이가 발생하게 된다. 따라서, 소정의 포토마스크하에서 노광하여 원하는 패턴을 수득할 수 있다.

<72> 보다 상세하게는, 노광된 부위의 화합물의 경우, 전자기적 조사



<73> (electromagnetic radiation)에 의하여 금속원자에 결합되어 있는 배위자가 떨어져 나가게 됨으로써 다른 금속 화합물이 더욱 불안정하게 되어 분해가 가속화되어 금속 또는, 노광 분위기에 따라서는, 금속산화물로 변하는 것이다. 유기금속 화합물의 광에 의한 분해 기전(photochemical reaction mechanism)은 금속과 배위자에 따라서 상이하나, 일반적으로 a) 금속에서 배위자로 전하전달(metal to ligand charge transfer), b) 배위자에서 금속으로 전하전달(ligand to metal charge transfer), c) d-d 오비탈-다 오비탈 흥분상태(d-d excitation state) 및 d) 분자간 전하전달(intramolecular charge transfer)의 작용에 의하여 먼저 금속과 배위자의 결합이 불안정해지고 이 결합이 끊어지면서 분해가 일어난다고 볼 수 있다.

<74> 상기 현상용매는 상기 조성물의 제조시 사용했던 용매나, 용해 속도 조절을 위해 상기 조성물의 용매를 두 가지 이상 혼합한 혼합용매, 또는 반도체 공정에서 통상 사용되는 무기용매, 예를 들어 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH)를 사용할 수 있으며, 깨끗한 패턴을 얻기 위해서는 경우에 따라 상기의 현상 용매를 번갈아 사용하는 것도 가능하다.

<75> 현상 후에 확보된 패턴의 조성을 화학반응에 의하여 원하는 금속 또는 금속산화물로 변환할 수 있다. 이때 순수한 금속을 얻기 위해서는 환원반응을 진행시키고 금속산화물을 얻기 위해서는 산화반응을 진행시킨다. 상기 환원 또는 산화반응은 진공 분위기, 또는 공기, 산소, 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스 분위기에서 이루어질 수 있다. 상기 노광 및 현상 공정은 상황에 따라 진공 분위기, 또는 공기, 산소, 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스 분위기에서 이루어질 수 있으며, 상온 또는 유기금속 화합물의 열분해가 일어나지 않는 범위의 온도에서 이루어질 수 있다. 또한, 필요에 따라서 열처리 공정을 수반할 수 있다.

- <76> 환원제로는 유기 또는 무기 환원제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 유기 환원제로서 히드라진(hydrazine)류; 실란(silane)류; 아민(amine)류 또는 그 유도체 등을 사용하며, 무기 환원제로서  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$  등과 같은 금속 히드라이드(metal hydride)를 사용한다. 이들 유기, 무기 환원제는 용매에 녹여 사용하거나 그 자체로 사용할 수 있으며 기상 또는 액상반응의 형태로 기질과의 반응을 수행할 수 있다.
- <77> 산화제로는 유기 또는 무기 산화제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 트리메틸아민 엔-옥사이드(trimethylamine N-oxide), 피리딘 엔-옥사이드(pyridine N-oxide) 등과 같은 엔-옥사이드류, 비스 (트리메틸실릴) 퍼옥사이드
- <78> (bis(trimethylsilyl)peroxide)와 같은 퍼옥사이드류, 과산화 벤젠산(perbenzoic acid), 오존 또는 산소 등의 유기산화제와 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 황산, 질산과 같은 무기산화제 등을 사용할 수 있다.
- <79> 열처리의 경우 수소와 질소의 혼합가스, 질소가스, 공기 또는 진공 조건하에서  $300^\circ\text{C}$  이하, 바람직하게는  $200^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 수행한다. 본원발명의 전구체는 종래 기술과는 달리  $300^\circ\text{C}$  이하의 저온에서 열처리하는 것이 가능하기 때문에 열적으로 약한 특성을 지니는 유리 또는 플라스틱 등으로 된 기판에 적용될 수 있는 점에서 추가로 유리하다.
- <80> 본 발명에 따른 유기금속화합물의 조성물을 사용한 상기 방법을 이용하면, 현재 대부분의 전자 소자에서 사용되고 있는 다층구조(multi-layer)를 수득할 수 있다. 이 경우, 각 층상의 금속 조성은 필요에 따라 서로 동일하거나 상이한 구성일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 방법을 이용하여 Ag 합금의 다층막을 형성하기 위해서는 상기 i), ii) 및 iii) 단계를 거친 후, 산화 또는 환원처리하거나 열처리 하여 합금막 또는 합금 산화물막을 형성한 후, 다시, 상기 단계를 반복하여 다층구조의 합금막 또는 합금 산화물막을 형성한다.

<81> 상술한 본 발명의 합금 패턴 형성방법은 반사형 액정표시 소자용 반사판에 사용할 수 있으며 그 밖에도 플렉시블 디스플레이(flexible display)나 평판 디스플레이(flat panel display)의 금속배선(gate, source, drain electrode)을 형성하는 용도로 사용되거나, 또는 CMP-프리 물결 무늬 프로세싱(CMP-free damascene processing) 및 PR-프리 ITO 층 형성에도 사용될 수 있다.

<82> [실시예]

<83> 이하, 구체적인 실시예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

<84> 감광성 유기 금속 배위 화합물의 제조예:

<85> 1)  $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Pr})_n(\text{NO}_2)$  혼합물( $n=1, 2, 3$  및  $4$ )의 합성

<86> 모든 화합물을 합성함에 있어서 Schlenk 기술 또는 Glove box 기술을 사용하여 수분이나 산소 분위기를 배제한 질소 분위기 상태에서 진행하였다. 50mL의 둥근 Schlenk 플라스크에  $\text{AgNO}_2$  3.08g (20.0 mmol)을 15mL의 아세토니트릴( $\text{CH}_3\text{CN}$ )에 용해시킨 후, 프로필아민(propylamine 3.6g; 60.9 mmol)을 실린지(syringe)를 사용하여 방울방울 첨가하였다. 상온에서 약 1 시간 동안 저어 주면서 반응시킨 후 0.2 m 멤브레인 필터(membrane filter)를 사용하여 거른 다음 빛을 차단하고 감압하에서 3 내지 4시간에 걸쳐 용매를 모두 제거하여 무색의 오일을 수득하였다.  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 결과는 다음과 같다:

<87>  $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}, \text{ppm}): 4.87 [\text{s}, 2\text{H}, \text{H}_2\text{N-CH}_2], 2.77 [\text{t}, 2\text{H}, \text{N-CH}_2], 1.61 [\text{m}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3], 1.02 [\text{t}, 3\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3]$

<88> 2)  $\text{Au}(\text{NH}_2\text{Pr})_n(\text{CN})$  혼합물의 합성 ( $n=1, 2, 3$  및 4)

<89> 50mL의 둥근 Schlenk 플라스크에서  $\text{AuCN}$  1g (4.5 mmol)을 5~10ml의 아세토니트릴( $\text{CH}_3\text{CN}$ )에 가한 다음, 이 슬러리에 과량의 프로필아민을 실린지를 사용하여 방울방울 첨가하였다. 상온에서 약 1시간 동안 더 저어주면서 반응시킨 후  $0.2\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 사용하여 거른 다음 감압하에서 과량의 아민과 용매를 모두 제거하였다. 용매를 완전히 제거하니 무색 고체가 남았으며, 이 물질은 상온에서 서서히 프로필아민이 떨어지면서 분해된다.

<90> 실시예 1:

<91> 제조예에서 합성한  $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Pr})_n(\text{NO}_2)$  6.42 g(3.0 mol),  $\text{AuCN-(PrNH}_2)_n$  0.0013 g(0.0006 mol) 및 구리(II)-에틸헥사노에이트 (Copper(II)-ethylhexanoate) 0.0021 g (0.0006 mol)를 5.4 ml의 아세토니트릴 용매에 용해시킨 후 유리 기판 위에 스핀코팅 하였다. 이후 Oriel사 200W UV 노광기를 사용하여 포토마스크를 대고 10분 동안 노광하고 같은 용매로 현상하여 소정의 패턴을 가진 합금막을 수득하였다. 이를 0.05M의 히드라진 용액에 담가 환원시키고 마지막으로  $200^\circ\text{C}$  및 진공의 분위기 하에서 2분간 열처리하여 최종의 금속 반사막을 수득하였다.

<92> 상기 수득된 반사막의 내열 및 내구성은 시료의 파장 480nm, 633nm 및 700nm에서의 초기 반사도 값과 시료들을 압력 쿡킹 시험(Pressure Cooking Test)을 통해 고습상태에서  $110^\circ\text{C}$ , 120 분간 방치한 후의 반사도 감소치를 비교함으로써 평가하였다. 상기 평가 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

<93> 실시예 2

<94> 구리(Ⅱ)2-에틸헥사노에이트 대신 팔라듐 아세테이트(Palladium(Ⅱ)acetate)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<95> 실시예 3

<96> 구리(Ⅱ)2-에틸헥사노에이트 대신 티타늄 이소프로폭시드  
<97> (titanium(Ⅳ)isopropoxide)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<98> 실시예 4

<99>  $\text{AuCN}-(\text{PrNH}_2)_n$  대신, 팔라듐 아세테이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<100> 실시예 5

<101>  $\text{AuCN}-(\text{PrNH}_2)_n$  및  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_2\text{Cu}$  대신, 팔라듐 아세테이트 및 티타늄 이소프로폭시드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<102> 실시예 6

<103> AuCN-(PrNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 및 구리(Ⅱ)-에틸헥사노에이트 대신, 디카르복시시클로펜타디에닐 루테늄 이량체(Dicarbonylcyclopentadienyl-ruthenium(Ⅱ)dimer) 및 AuCN-(PrNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<104> 실시예 7

<105> AuCN-(PrNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 대신, 디카르복시시클로펜타디에닐 루테늄 이량체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<106> 실시예 8

<107> AuCN-(PrNH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> 및 구리(Ⅱ)-에틸헥사노에이트 대신, 디카르복시시클로펜타디에닐 루테늄 이량체 및 티타늄(Ⅳ)이소프로폭시드를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 금속 반사막을 제조하고, 내구성 및 내열성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<108> 비교예 1

<109> Vacuum chamber내에  $10E^{-6} - 10E^{-10}$  torr까지 진공으로 만든 후 chamber에 Ar 가스를 3 mtorr의 압력으로 연속적으로 흘려준다. 이때 기판의 온도는  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지시켰으며, Ag 막의 두께가 300 nm가 될 때 까지 증착시켰다. 상기와 같이 수득된 반사막을 가지고 실시예 1에서와 같은 방법으로 내구성 및 내열성을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<110> 비교예 2

<111> 제조예 1에서 합성한  $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Pr})_n(\text{NO}_2)$  6.42 g(3.0 mol)를 5.4 ml의 아세토니트릴 용매에 용해시킨 후 유리 기판 위에 스핀코팅 하였다. 이후 Oriel사 200W UV 노광기를 사용하여 10분 동안 노광하고 같은 용매로 현상하였다. 상기 금속막을 0.05M의 히드라진 용액에 담가 환원시켜 실질적으로 순수한 합금막을 수득한 후, 상기 스핀코팅 공정에서 부터 환원공정까지를 2회 더 반복하여 3층막을 형성하였다. 마지막으로  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 진공의 분위기에서 열처리하면 최종 금속막이 얻어진다. 상기와 같이 수득된 반사막을 가지고 실시예 1에서와 같은 방법으로 내구성 및 내열성을 측정하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<112>

【표 1】

실시예 및 비교예	금속필름 (필름 형성방식)	사용된 금속 또는 금속유기화합물			초기반사율 (480 nm)	초기반사율 (633 nm)	초기반사율 (700 nm)
					반사율 감소 치 (%)	반사율 감소 치 (%)	반사율 감소 치 (%)
비교예 1	Ag(스퍼터링)	Ag			245 60.4	287 46.8	296 42.3
비교예 2	Ag(SOM*)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>			211 80.4	270 77.8	283 75.9
실시예 1	AgAuCu(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	AuCN <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cu	212 13.1	269 8.5	281 7.4
실시예 2	AgAuPd(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	AuCN <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd	203 32.8	267 35.2	279 34.9
실시예 3	AgAuTi(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	AuCN <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Ti[OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	90 21.8	152 29.8	161 29.4
실시예 4	AgPdCu(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cu	191 8.7	257 16.9	272 16.4
실시예 5	AgPdTi(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Pd	Ti[OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	162 38.5	236 40.6	256 40.8
실시예 6	AgRuAu(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ru (CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	AuCN <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	167 19.0	258 29.4	272 29.4
실시예 7	AgRuCu(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ru (CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CO <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cu	198 1.9	261 13.5	275 13.9
실시예 8	AgRuTi(SOM)	AgNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (PrNH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Ru (CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Ti[OCH (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	148 4.3	249 21.6	268 22.9

&lt;113&gt; \* SOM : 스핀온메탈방식(spin on metal)

<114>      상기 표의 결과로부터 알 수 있듯이, 스퍼터링법으로 증착시킨 금속막의 경우, 초기반사율은 높았으나, 가열처리후 반사율의 감소치가 매우 커서, 그 내열성 및 내구성이 좋지 않음



을 알 수 있으며, 광반응에 의해 수득된 Ag 단독 금속막 역시 초기반사율은 높으나, 가열처리 후 반사율의 감소치가 본 발명에 따른 금속막은 물론, 스퍼터링에 의해 수득된 금속막 보다 커서, 그 내열성 및 내구성이 매우 좋지 않음을 알 수 있다.

<115> 즉, 본 발명에 따른 유기 금속화합물의 조성물을 사용하여 제조하여 금속막을 제조하면 비교적 장파장은 물론 단파장에서도 반사율이 우수할 뿐 만 아니라, 고온 및 고습상태에서 장시간 방치한 후의 내열성 및 내구성, 화학적 안정성이 우수함을 알 수 있다.

<116> 실시예 9: 다층막의 형성 및 접착성 시험

<117> 제조예에서 합성한  $\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Pr})_n(\text{NO}_2)$  6.42 g(3.0 mol),  $\text{AuCN}-(\text{PrNH}_2)_n$  0.0013 g(0.0006 mol) 및 구리(II)2-에틸헥사노에이트 (Copper(II)2-ethylhexanoate) 0.0021 g(0.0006 mol)를 넣고, 5.4 ml의 아세토니트릴 용매에 용해시킨 후 유리 기판 위에 스펀코팅 하였다. 이후 Oriel사 200W UV 노광기를 사용하여 10분 동안 노광하고 같은 용매로 현상하였다. 상기 금속막을 0.05M의 히드라진 용액에 담가 환원시켜 실질적으로 순수한 합금막을 수득한 후, 상기 스펀코팅 공정에서 부터 환원공정까지를 2회 더 반복하여 3층막을 형성하였다. 마지막으로 200℃, 진공의 분위기에서 열처리하면 최종 금속막이 얻어진다. 상기 막을 가지고 접착력, 비저항 및 반사율을 측정하여 비교예 1의 스퍼터링된 Ag막 및 비교예 2의 Ag막과 비교하여 표 2에 나타내었다. 이 때, 접착력 시험은 3M scotch tape test, 비저항은 4 point probe test, 반사율은 nano spec.으로 측정하였다.

## &lt;118&gt; 【표 2】

	금속필름	접착력 (%)	비저항 ( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )	반사율(700 nm)
비교예 1	Ag(sputter)	100	2.2	296
비교예 2	Ag(SOM)	40~50	7	283
실시예 9	AgAuCu(SOM)	120	15	281

<119> 상기 표로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 유기금속 화합물의 조성물을 사용하여 제조한 금속막의 경우, 비저항이나 반사율면에서는 다소 감소하나 접착성이 크게 개선된 것을 확인할 수 있다.

## 【발명의 효과】

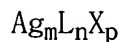
<120> 본 발명에 따른 유기 금속화합물의 조성물을 사용할 경우, 간단한 공정으로 향상된 내열성, 접착성 및 화학적 안정성을 가진 패턴화된 은(Ag) 합금막을 수득할 수 있으며, 수득된 금속막은 LCD용 반사막은 물론, 플렉시블 디스플레이(flexible display)나 평판 디스플레이(flat panel display)의 금속배선(gate, source, drain electrode)을 형성하는 용도로 사용되거나, 또는 CMP-프리 물결무늬 프로세싱(CMP-free damascene processing) 및 PR-프리 ITO 층 형성에도 사용될 수 있다.

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

Ag를 함유한 하기 화학식 1의 유기 금속 화합물 (I), Au, Pd 또는 Ru를 함유한 하기 화학식 2의 유기 금속화합물 (II) 0.01 내지 10 몰%, 및 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru, Ni, Pd, Cu, Au 또는 Al을 함유한 하기 화학식 3의 유기 금속화합물 (III) 0.01 내지 10 몰%를 포함한 합금 필름 형성용 유기 금속화합물의 조성물:

## [ 화학식 1 ]



( 상기 식에서,

L은 중성의 금속 배위자로서, N, P, O, S, 또는 As 와 같은 주계원자를 포함하고 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이며;

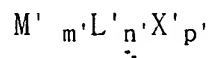
X 는 할로젠, 알콕시드, 히드록시, 시아노(CN<sup>-</sup>), 니트로(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), 니트레이트(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 니트록실, 아지드, 티오시아네이토, 이소티오시아네이토, 테트라알킬보레이트, 테트라할로보레이트, 헥사플루오로포스페이트(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 트리플레이트(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 토실레이트(Ts<sup>-</sup>), 술페이트(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 및 카보네이트(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), 카르복실레이트, 디케토네이트, 알킬로 이루어진 군에서 선택된 음이온이며 ;

m 은 1 내지 10의 정수이며;

n은 0 내지 40의 정수로서, n이 2 이상인 경우 각각의 L은 서로 같거나 다를 수 있으며 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있고;

$p$  는 0 내지 40의 정수로서,  $p$ 가 2 이상인 경우 각각의  $X$ 는 서로 같거나 다를 수 있고, 이 때  $n$ 과  $p$ 는 동시에 0이 되지는 않는다);

[화학식 2]



(상기 식에서,

$M'$  은 Au, Pd 또는 Ru이고;

$L'$ 은 중성인 금속배위자로서, 아민 화합물, 포스핀, 포스파이트(phosphite) 또는 포스핀 옥사이드 화합물, 아르신 화합물, 티올(thiol) 화합물, 카보닐 화합물, 알켄, 알킨, 및 아렌으로 이루어진 군에서 선택된 중성 배위자로서, 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이며;

$X'$  는 할로젠, 알콕시드, 히드록시, 시아노( $CN^-$ ), 니트로( $NO_2^-$ ), 니트레이트( $NO_3^-$ ), 니트록실, 아지드, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트, 테트라알킬보레이트, 테트라할로보레이트, 헥사플루오로포스페이트( $PF_6^-$ ), 트리플레이트( $CF_3SO_3^-$ ), 토실레이트( $Ts^-$ ), 술페이트( $SO_4^{2-}$ ) 및 카보네이트( $CO_3^{2-}$ ), 카르복실레이트, 디케토네이트, 알킬로 이루어진 군에서 선택된 음이온이며;

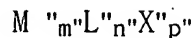
$m'$  은 1 내지 10의 정수이며;

$n'$ 은 0 내지 40의 정수로서,  $n'$ 이 2 이상인 경우 각각의  $L'$ 는 서로 같거나 다를 수 있으며 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있고;

$p'$  는 0 내지 40의 정수로서,  $p'$ 가 2 이상인 경우 각각의  $X'$ 는 서로 같거나 다를 수 있고,

이 때  $n'$ 과  $p'$ 는 동시에 0 이 되지는 않는다);

### [화학식 3]



(상기 식에서,

$M$  "은 Ti, Ta, Cr, Mo, Ru(단, 상기 화학식 2의 화합물의  $M'$ 이 Ru가 아닌 경우에 한함), Ni, Pd(단, 상기 화학식 2의  $M'$ 이 Pd가 아닌 경우에 한함), Cu, Au(단, 상기 화학식 2의  $M'$ 이 Au인 경우를 제외함) 또는 Al 이고;

$L$ "은 중성인 금속배위자로서, 아민 화합물, 포스핀, 포스파이트(phosphite) 또는 포스핀 옥사이드 화합물, 아르신 화합물, 티올(thiol) 화합물, 카보닐 화합물, 알켄, 알킨, 및 아렌으로 이루어진 군에서 선택된 중성 배위자로서, 20개 이하의 탄소로 이루어진 화합물이며;

$X$  "는 할로젠, 알콕시드, 히드록시, 시아노( $CN^{-}$ ), 니트로( $NO_2^{-}$ ), 니트레이트( $NO_3^{-}$ ), 니트록실, 아지드, 티오시아네이트, 이소티오시아네이트, 테트라알킬보레이트, 테트라할로보레이트, 헥사플루오로포스페이트( $PF_6^{-}$ ), 트리플레이트( $CF_3SO_3^{-}$ ), 토실레이트( $Ts^{-}$ ), 술페이트( $SO_4^{2-}$ ) 및 카보네이트( $CO_3^{2-}$ ), 카르복실레이트, 디케토네이트, 알킬로 이루어진 군에서 선택된 음이온이며;

$m$  "은 1 내지 10의 정수이며;

$n$ "은 0 내지 40의 정수로서,  $n$ "이 2 이상인 경우 각각의  $L$ "은 서로 같거나 다를 수 있으며 또한 금속이 2개 이상일 경우 금속과 금속을 연결하는 배위자로도 작용할 수 있고;

$p$  "는 0 내지 40의 정수로서,  $p$ "가 2 이상인 경우 각각의  $X$ "는 서로 같거나 다를 수 있고,

이 때  $n$ "과  $p$ "는 동시에 0 이 되지는 않는다).

#### 【청구항 2】

제 1항에 있어서, L, L', 및 L" 는 아민 화합물, 포스핀, 포스파이트(phosphite) 또는 포스핀옥사이드 화합물, 아르신 화합물, 티올(thiol) 화합물, 카보닐 화합물, 알켄, 알킨, 및 아렌 화합물로 이루어진 군에서 선택된 중성배위자인 것을 특징으로 하는 감광성 유기 금속화합물의 조성물.

#### 【청구항 3】

i) 제 1항에 따른 유기 금속화합물의 조성물을 유기용매에 용해시키고 기판상에 코팅하여 상기 조성물의 막을 수득하는 단계, ii) 소정의 포토마스크 하에서 상기 막을 노광하는 단계 및 iii) 상기 노광된 막을 현상하는 단계를 포함하는, 합금 또는 합금산화물 패턴 형성방법.

#### 【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 코팅은 스핀 코팅, 롤 코팅, 딥 코팅, 분무 코팅, 흐름 코팅 또는 스크린 인쇄 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 합금 패턴 형성방법.

**【청구항 5】**

제 3항에 있어서, 상기 유기용매가 니트릴계 용매, 지방족계 탄화수소 용매, 방향족계 탄화수소 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 알코올계 용매, 실리콘 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 합금 패턴 형성방법.

**【청구항 6】**

제 3항에 있어서, 상기 노광 단계에서 광원으로 자외선(UV)광을 사용하고, 상기 노광 및 현상 단계는 진공 분위기, 또는 공기, 산소, 수소, 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합가스 분위기 하에서 하는 것을 특징으로 하는 합금 패턴 형성방법.

**【청구항 7】**

제 3항에 있어서, 상기 합금 또는 합금산화물막의 형성 후 산화처리, 환원처리 또는 열처리(annealing)하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 합금 패턴 형성방법.

**【청구항 8】**

제 7항에 있어서, 상기 열처리(annealing) 단계는 수소와 질소의 혼합가스, 질소가스, 공기 또는 진공 조건하에서 300℃ 이하의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 합금 패턴 형성방법.

【청구항 9】

제 3항에 따른 상기 합금 또는 합금산화물 패턴 형성단계를 2회 이상 반복하여 실시하여 합금 또는 합금산화물막을 다층막으로 형성하는 것을 특징으로 하는 합금 패턴 형성방법.